

УДК 535.37, 535.34

ОБРАТНОЕ НАСЫЩЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ В КРАСИТЕЛЯХ ПК 792 И ПК 7098

А. Ю. Герасименко¹, В. М. Подгаецкий¹, В. И. Красовский², А. П. Луговский³

В настоящей работе представлены результаты z-сканирования в полиметиновых красителях ПК 792 и ПК 7098. Определены сечения поглощения основного и возбужденного состояний и рассчитаны дипольные моменты соответствующих переходов. Приведены результаты численного моделирования.

Ключевые слова: обратное насыщение поглощения, z-сканирование, красители.

Созданием оптических лимитеров для защиты органов зрения и оптических сенсоров от действия мощного лазерного излучения ученые занимаются уже более 20 лет. В основе их действия применяются нелинейные изменения коэффициентов оптического поглощения, преломления или рассеяния в рабочей среде лимитера.

В качестве рабочих сред для построения лимитеров предлагалось использование органических красителей, полупроводников, жидкостей, плазмы. Основными физическими механизмами для построения лимитеров являются обратное насыщение поглощения (ОНП) [1] и двухфотонное поглощение (ДФП) [2] в растворах красителей (полиметинов, фталоцианинов, порфиринов), самофокусировка и самодефокусировка лазерного излучения в жидкостях и газах [3, 4], рассеяние света и эффект Керра в жидких кристаллах [5], нелинейное поглощение и рефракция в полупроводниках [6], многофотонная ионизация в лазерной плазме [7]. Сообщается также о лимитирующих свойствах полимеров

¹Московский государственный институт электронной техники (технический университет), Россия, 124498, Зеленоград, пр. 4806, 5, МИЭТ; e-mail: bms@podgaetsky.miee.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт общей физики РАН, Россия, 119191, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: krasovskii@nsc.gpi.ru

³РБ, Минск, НИИ прикладных физических проблем им А.Н. Севченко, Республика Беларусь, 220064, Минск, ул. Курчатова, д. 7; e-mail: chemlaba@mail.ru

[8], фуллеренов [9], углеродных нанотрубок [10] и других нанокompозитов в различных матрицах. Представляется перспективным использование стимулированных излучением фазовых переходов [11]; считается, что это может повысить эффективность лимитирования.

Для определения лимитирующей способности материалов с ОНП используется отношение удельных сечений поглощения для основного и возбужденного состояний [12]. Для сравнения различных механизмов лимитирования представляется целесообразным использование критерия качества в терминах эффективной нелинейной восприимчивости третьего порядка [13, 14].

К настоящему времени промышленно выпускаются лимитеры на основе фуллеренов [15] и имеется лишь несколько реализованных конструкций лимитеров лазерного излучения, в основном в спектральной области 2-й гармоники неодимовых лазеров ($\lambda = 0.53$ мкм); не получена достаточная степень ослабления падающего сигнала [16, 17]. Дальнейшее продвижение в области ограничения опасного лазерного излучения затруднено недостаточным пониманием физических процессов, сопутствующих основному механизму (особенно при рассеянии лазерного излучения).

Определяемые в экспериментах нелинейно-оптические параметры, такие как коэффициент нелинейного поглощения или сечение поглощения возбужденного состояния определяются значением и ориентацией дипольных моментов соответствующих переходов [18], которые, в свою очередь, определяются структурой [19] и симметрией красителя [20], поэтому анализ нелинейно-оптических свойств позволяет сформулировать рекомендации для синтеза красителей с требуемыми параметрами, в том числе с увеличенным нелинейным откликом. Исследования механизмов нелинейности представляют также самостоятельный интерес для выяснения энергетической структуры молекул красителей и механизмов передачи возбуждений внутри молекул и между ними. Дополнительную информацию для понимания механизма ДФП дает также исследование индуцированной анизотропии [18, 20].

Задача создания лимитера состоит из научной и инженерной составляющих. К первой можно отнести установление и количественное описание механизмов оптических нелинейностей, синтез и характеристику новых типов рабочих сред, а ко второй – выбор физического механизма для построения лимитера с учетом параметров лазерного импульса (длины волны, длительности и энергии, динамического диапазона) и расчет и оптимизацию конструкции лимитера.

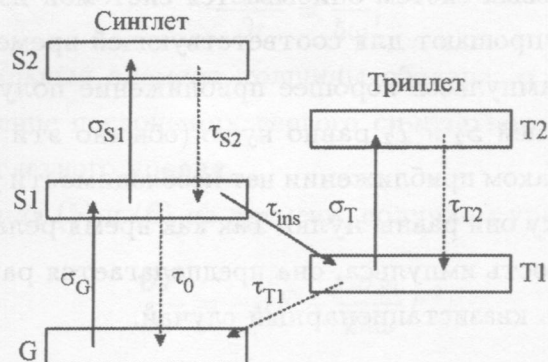


Рис. 1. Обобщенная схема пятиуровневой системы [27].

Полиметиновые красители широко применяются в лазерной технике, медицине, фотографии, и в последнее время их исследованию для применения в качестве оптических ограничителей посвящена серия работ [21–24]. Основными механизмами, определяющими нелинейное поглощение подобных сред, являются ОНП и ДФП. В работе [25] с использованием 5-уровневой модели были определены вклады ОНП и ДФП из экспериментов по z -сканированию при различных длительностях импульсов.

Обнаруженное нелинейное поглощение в [21–24] было объяснено механизмом ОНП в канале синглетных состояний при длительности возбуждающего импульса 15 нс. Однако известно [6], что при таких длительностях свойства определяются триплетными состояниями, поэтому представляет интерес исследование указанных материалов при меньшей длительности импульса.

В настоящей работе исследовались нелинейно-оптические свойства двух полиметиновых красителей с незакрепленной (ПК 792) и закрепленной полиметиновой цепью (ПК 7098) с использованием методики z -сканирования [26] на длине волны 532 нм при длительности импульса 350 пс.

Теория. Типичная схема энергетических уровней в органических красителях представлена на рис. 1 [27].

Поглощение света из основного состояния с сечением поглощения σ_G создает заселенность первого возбужденного состояния с сечением поглощения σ_{S1} . В случае, если $\sigma_G > \sigma_{S1}$, наблюдается насыщение поглощения, а если $\sigma_G < \sigma_{S1}$, то наблюдается обратное насыщение поглощения. Поглощение системы является функцией заселенности уровней:

$$\alpha = \sigma_G N_G + \sigma_S N_{S1} + \sigma_T N_{T1}. \quad (1)$$

Динамика пятиуровневых систем описывается системой из пяти скоростных уравнений, которые обычно упрощают для соответствующей временной шкалы.

Для наносекундных импульсов хорошее приближение получают, предполагая, что время релаксации с уровней S_2 и T_2 равно нулю (обычно эти времена составляют несколько пикосекунд). В таком приближении нет необходимости учитывать заселенность уровней S_2 и T_2 , поскольку они равны нулю. Так как время релаксации с уровня T_1 много больше, чем длительность импульса, она предполагается равной бесконечности, что позволяет рассматривать квазистационарный случай.

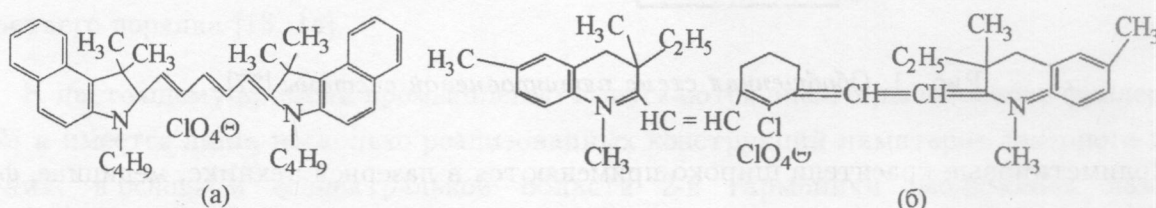


Рис. 2. Структурные формулы красителей ПК 792 (а) и ПК 7098 (б).

В результате получается следующая система уравнений:

$$\frac{dN_{S1}}{dt} = -\sigma_G N_G \frac{I}{\hbar\omega} + \frac{N_{S1}}{\tau_{S1}}, \quad (2)$$

$$\frac{dN_{T1}}{dt} = \frac{N_{S1}}{\tau_{ins}}, \quad (3)$$

$$N_G + N_{S1} + N_{T1} = N_0, \quad (4)$$

где N_0, N_{S1}, N_{T1} – населенности G, S_1 и T_1 состояний, $\sigma_G, \sigma_{S1}, \sigma_{T1}$ – сечения поглощения из состояний S_0, S_1, T_1 , τ_{S1}, τ_{T1} – времена жизни состояний S_1 и T_1 , соответственно, $\hbar\omega$ – энергия фотона, I – интенсивность. Время рекомбинации τ_{S1} с уровня S_1 определяется как $1/\tau_{S1} = 1/\tau_0 + 1/\tau_{ins}$, где τ_{ins} – внутрисистемное время, которое характеризует время передачи возбуждения с синглетного на триплетный уровень (например, в полиметинах это время *cis-trans* переходов). Сечение поглощения триплетных состояний может быть и больше, чем синглетных, однако при возбуждении пикосекундными импульсами вкладом триплетных состояний можно пренебречь, и тогда система уравнений (2)–(4) имеет аналитическое решение.

Для импульсов, длительность которых меньше времени релаксации с промежуточного уровня, распространение света в образце описывается уравнениями:

$$\frac{\partial I}{\partial z'} = -\alpha I - \sigma_{S1} N_{S1} I, \quad (5)$$

$$\frac{\partial N_{S1}}{\partial t} = \frac{\alpha I}{\hbar\omega}, \quad (6)$$

где $\partial z'$ – дифференциальный элемент толщины образца, α – линейный коэффициент поглощения, σ_{S1} – сечение поглощения первого синглетного уровня, N_{S1} – плотность состояний первого синглетного уровня.

Интегрируя уравнения (5) и (6) по времени, получаем уравнение:

$$\frac{\partial F}{\partial z'} = -\alpha F - \frac{\alpha\sigma_{S1}}{2\hbar\omega} F^2, \quad (7)$$

где F – плотность энергии.

Для схемы z -сканирования с открытой диафрагмой нормированное нелинейное пропускание имеет вид [28]:

$$\Delta T(z) = \ln \left(1 + \frac{q}{1 + z^2/z_0^2} \right) \left(\frac{q}{1 + z^2/z_0^2} \right)^{-1}, \quad (8)$$

где $q(z=0) = \alpha\sigma F_0 L_{\text{eff}}/2\hbar\omega$, F_0 – плотность энергии в фокусе Гауссова пучка, L – толщина образца, $L_{\text{eff}} = 1 - \exp(-\alpha L)/\alpha$ – эффективная толщина образца, z_0 – дифракционная длина пучка, $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$, w_0 – полуширина перетяжки Гауссова пучка в фокусе, λ – длина волны, z – координата вдоль оптической оси. Нормировка делается на значение пропускания при наибольшем удалении образца от фокуса (см. рис. 5 и 6).

Объекты исследований. На рис. 2 представлены структурные формулы исследованных красителей ПК 792 (а) и ПК 7098 (б), а на рис. 3 приведены спектры оптического поглощения растворов указанных красителей в пропиленгликолькарбонате (ПГК).

В спектрах оптического поглощения (рис. 3), присутствуют характерные полосы в области 690 и 800 нм. Считается, что полосы поглощения обусловлены переходом S_0-S_1 , поляризованным вдоль длинной оси молекулы (ось X) [24]. Энергетическая структура красителя ПК 7098 из работы [24] представлена на рис. 4. Пространственная локализация молекулярных орбиталей, образующих длинноволновую полосу поглощения в спектре, указывает на незначительное участие концевых фрагментов молекулы в образовании длинноволнового поглощения [29].

Эксперимент. В эксперименте исследовались красители ПК 792 в ПГК с концентрацией $C_0 = 0.860 \cdot 10^{-4}$ моль/л и начальным пропусканием $T_0 = 0.82$ и ПК 7098 в ПГК с концентрацией $C_0 = 0.410 \cdot 10^{-3}$ моль/л и начальным пропусканием $T_0 = 0.554$.

Схема эксперимента приведена на рис. 5. Сфокусированный Гауссов пучок формировался линзой Л. Калиброванный фотоприемник ФД1 использовался для измерения

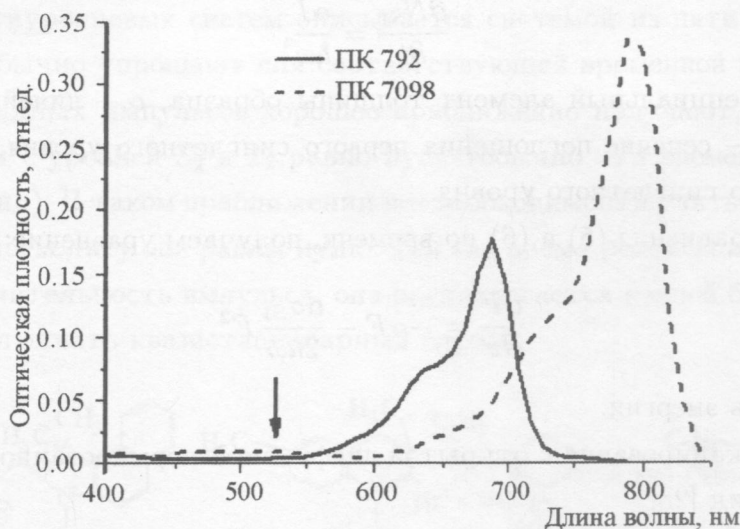


Рис. 3. Спектры оптического поглощения растворов органических красителей ПК 792 и ПК 7098 в пропиленгликолькарбонате.

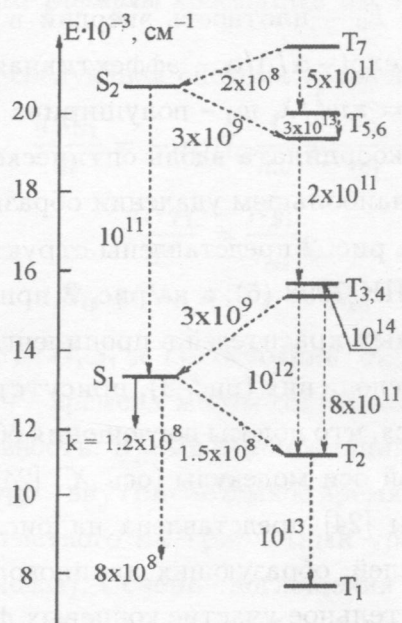


Рис. 4. Энергетическая схема нижних электронно-возбужденных состояний молекулы ПК 7098 [25].

энергии входного излучения. Отношение показаний фотоприемников ФД3 к ФД1 является пропусканием T , а отношение показаний фотоприемников ФД2 к ФД1 является пропусканием через апертуру T_{p-v} .

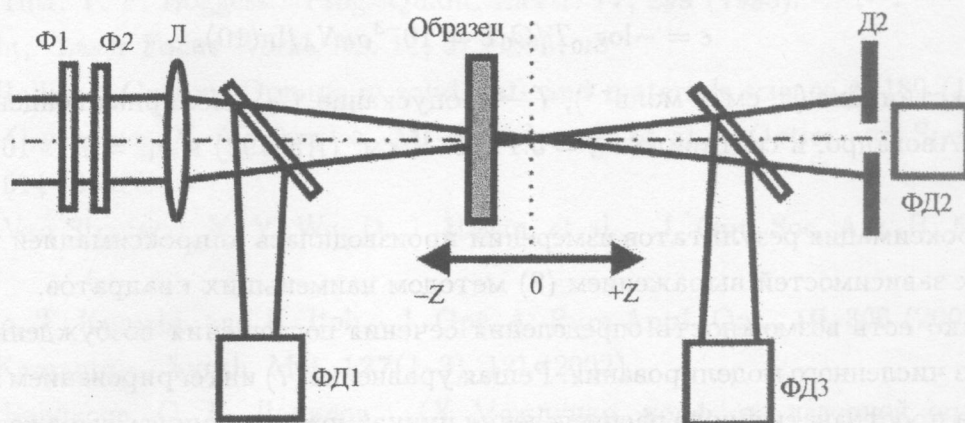


Рис. 5. Схема методики z-сканирования.

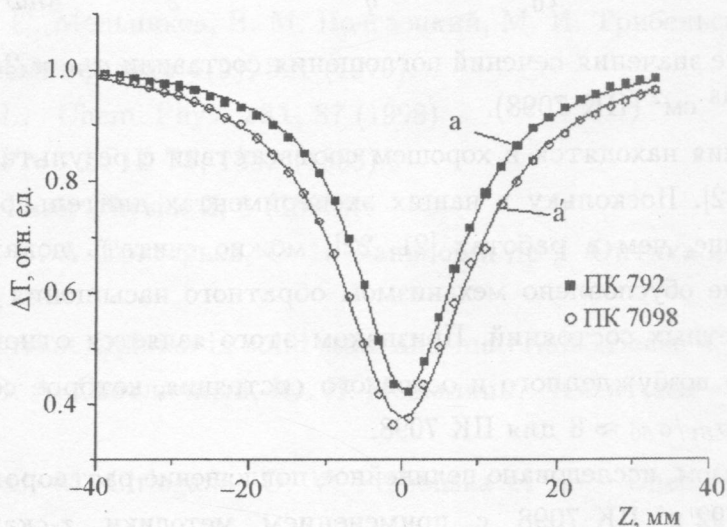


Рис. 6. Зависимости пропускания от положения образца в схеме z-сканирования.

Измерения проводились на длине волны второй гармоники Nd лазера $\lambda = 532$ нм, работающего в режиме пассивной модуляции добротности. Длительность импульса составляла $\tau \approx 350$ пс, частота повторения импульсов составляла $f = 10$ Гц. Остальные параметры эксперимента: дифракционная длина пучка $Z_0 = 6$ мм, фокусное расстояние линзы $L = 10$ см.

Обсуждение результатов. Сечения поглощения основных состояний определялись из спектра оптического поглощения с использованием выражения для коэффициента

экстинкции [30]:

$$\epsilon = -\log_{10} T / C_0 L = 10^{-3} \sigma_0 N_A / \ln(10), \quad (9)$$

где ϵ – экстинкция (л. см⁻¹ моль⁻¹), T – пропускание, C_0 – молярная концентрация, N_A – число Авогадро, и составили $\sigma_G = 5.1 \cdot 10^{-18}$ см² (ПК 792) и $\sigma_G = 1.1 \cdot 10^{-18}$ см² (ПК 7098).

Аппроксимация результатов измерений производилась аппроксимацией экспериментальных зависимостей выражением (8) методом наименьших квадратов.

Однако есть возможность определения сечения поглощения возбужденного состояния и без численного моделирования. Решая уравнение (7) интегрированием по профилю Гауссова пространственного распределения пучка, можно получить выражение для максимального изменения пропускания ΔT [30]:

$$\Delta T = \frac{T}{T_0} - 1 = \frac{\ln(1+q)}{q} - 1 \cong -\frac{q}{2} = -\frac{\alpha \sigma F_0 L_{\text{eff}}}{4\hbar\omega}. \quad (10)$$

Полученные значения сечений поглощения составили $\sigma_{S1} = 2.2 \cdot 10^{-17}$ см² (ПК 792) и $\sigma_{S1} = 9 \cdot 10^{-18}$ см² (ПК 7098).

Эти значения находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными в работах [21, 22]. Поскольку в наших экспериментах длительность импульса была в ~ 30 раз меньше, чем в работах [21, 22], можно считать доказанным, что наведенное поглощение обусловлено механизмом обратного насыщения поглощения в канале синглет-синглетных состояний. Признаком этого является отношение сечений поглощения первого возбужденного и основного состояния, которое составило $\sigma_{S1}/\sigma_{S0} \approx 5$ для ПК 792 и $\sigma_{S1}/\sigma_{S0} \approx 8$ для ПК 7098.

Таким образом, исследовано нелинейное поглощение растворов полиметиновых красителей ПК 792 и ПК 7098 с применением методики z-сканирования на длине волны 532 нм при длительности импульса 350 пс. Установлено, что наведенное поглощение обусловлено механизмом обратного насыщения поглощения в канале синглет-синглетных состояний. Определены сечения поглощения основного и возбужденного состояний. Приведены результаты численного моделирования.

Данная работа была выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ N 09-02-01114-а.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] T.-H. Wei, T.-H. Huang, and T.-C. Wen, Chem. Phys. Lett. **314**, 403 (1999).

- [2] L. W. Tutt, T. F. Boggess, *Prog. Quant. Electr.* **17**, 299 (1993).
- [3] J. Hecht, *Laser Focus World*, No. 11, 37 (1996).
- [4] R. C. Hollins, *Current Opinion in solid state and materials science* **4**, 189 (1999).
- [5] M. V. Gryaznova, V. V. Danilov, M. A. Belyaeva, et al., *Optics and Spectroscopy* **92**(4), 614 (2002).
- [6] E. W. Van Stryland, Y. Y. Wu, D. J. Hagan, et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, **5**(9), 1980 (1988).
- [7] H. Goto, T. Konishi, and K. Itoh, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **10**, 306 (2008).
- [8] N. V. Kamanina, *Synth. Met.* **127**(1–3), 121 (2002).
- [9] В. П. Белоусов, О. Б. Данилов, (X Междунар. конф. по лазерной оптике, С.-Петербург, Россия, 2000) *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **4353**, 75 (2001).
- [10] Yu Chen, Ying Lin, Ying Liu, et al., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **7**(4–5), 1268 (2007).
- [11] Ф. В. Бункин, Л. С. Мельников, В. М. Подгаецкий, М. И. Трибельский, *Письма в Журнал технической физики* **5**(9), 521 (1979).
- [12] F. M. Kueshi et al., *Chem. Phys.* **231**, 87 (1998).
- [13] G. I. Stegeman, *Proc. SPIE* **75**, 1852 (1993).
- [14] S. M. Zakharov, *Laser Physics* **2**, 6 (1992).
- [15] И. М. Белоусова, В. А. Григорьев, О. Б. Данилов и др., *Оптика и спектроскопия* **90**(2), 341 (2001).
- [16] R. C. Hollins, *Current Opinion in solid state and materials science* **4**, 189 (1999).
- [17] С. С. Чуносова, В. А. Светличный, Ю. П. Мешалкин, *Квантовая электроника* **35**, 415 (2005).
- [18] R. S. Lepkowicz, C. M. Cirloganu, O. V. Przhonska et al., *Chem. Phys.* **306**, 171 (2004).
- [19] G. de la Torre, P. Vazquez, F. Agullo-Lopez, and T. Torres, *Chem. Rev.* **104**, 3723 (2004).
- [20] J. Fu, O. V. Przhonska, L. A. Padilha, et al., *Chem. Phys.* **321**, 257 (2006).
- [21] Т. Н. Копылова, А. П. Луговский, В. М. Подгаецкий и др., *Квантовая электроника* **36**(3), 274 (2006).
- [22] В. А. Светличный, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер и др., *Квантовая электроника* **37**(2), 118 (2007).
- [23] Т. Н. Копылова, В. А. Светличный, Г. В. Майер и др., *Квантовая электроника* **33**, 967 (2003).

- [24] В. А. Светличный, М. П. Самцов, О. К. Базыль и др., Журнал прикл. спектроскопии **74**, 4 (2008).
- [25] T. H. Wei et al, Chem. Phys. Lett. **314**, 403 (1999).
- [26] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, et al., JOSA B, **9**(3), 405 (1998).
- [27] D. I. Kovsh, S. Yang, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, Appl. Opt. **38**(24) 5168 (1999).
- [28] P. Wang, S. Zhang, P. Wu, et al., Chem. Phys. Lett. **340**, 261 (2001).
- [29] Е. С. Воропай, А. П. Луговский, В. И. Попечиц, М. П. Самцов, Докл. АН БССР **30**(3), 230 (1986).
- [30] T. H. Wei, D. J. Hagan, M. J. Sence, et al., Appl. Phys., **B 54**, 46 (1992).

Поступила в редакцию 1 июля 2009 г.